

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06263669 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 09 . 94**

(51) Int. Cl

C07C 39/07
C07C 37/68

(21) Application number: **05078558**

(22) Date of filing: **15 . 03 . 93**

(71) Applicant: **AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL ENSUIKO SUGAR
REFINING CO LTD**

(72) Inventor: **UEMASU ISAMU
TAKAHASHI HIDEKI**

(54) SEPARATION OF CRESOL ISOMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To separate individual cresol isomers from a mixture of cresol isomers in high selectivity.

CONSTITUTION: A mixture of two or more kinds of cresol isomers selected from o-cresol, m-cresol and p-cresol is

made to contact with α -cyclodextrin under alkaline condition to produce each cresol isomer clathrate complex of α -cyclodextrin according to the clathrate complex forming constant of each isomer. The cresol isomer is separated and recovered from the clathrate complex by extracting with e.g. diethyl ether.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263669

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/07		8930-4H		
37/68		8930-4H		

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-78558

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月15日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(74)上記 1 名の復代理人 弁理士 三浦 進二 (外 1 名)

(71)出願人 390021636

塩水港精糖株式会社

神奈川県横浜市鶴見区大黒町13番46号

(74)上記 1 名の代理人 弁理士 三浦 進二

(72)発明者 上俣 勇

茨城県つくば市小野川16番 3 工業技術院
資源環境技術総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 クレゾール異性体の分離方法

(57)【要約】

【目的】 クレゾール異性体の混合物から各クレゾール異性体を高選択的に分離する。

【構成】 アルカリ性条件下において、o-クレゾール、m-クレゾール及びp-クレゾールから選択されるクレゾール異性体の2種以上の混合物と α -シクロデキストリンとを接触させることにより、 α -シクロデキストリンのクレゾール異性体包接錯体をそれぞれの包接錯体生成定数に従って形成させ、次いで当該包接錯体からクレゾール異性体を例えばジエチルエーテルにより抽出分離回収する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ性条件下において、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール及び *p*-クレゾールから選択されるクレゾール異性体の 2 種以上の混合物と α -シクロデキストリンとを接触させることにより、 α -シクロデキストリンのクレゾール異性体包接錯体をそれぞれの包接錯体生成定数に従って形成させ、次いで当該包接錯体からクレゾール異性体を回収することを特徴とするクレゾール異性体の分離方法。

【請求項 2】 アルカリ性化薬剤が水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであることを特徴とするクレゾール異性体の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、消毒剤または合成樹脂、可塑剤、染料、農薬、工業薬品等の原料として有用なクレゾール異性体の効率的な分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 クレゾール異性体の分離は、通常、蒸留して低沸点の *o*-体を初留分として分離するが、*m*-体と *p*-体は沸点が非常に近接しているために蒸留では殆ど分離できない。*m*-体と *p*-体の分離は、これらをスルホン化した後、水蒸気分解を行う方法によっている。しかし、この方法では分離工程が煩雑であり、また消費エネルギーも大きい。

【0003】 また、クレゾール異性体の分離は、ガスクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーによっても行われるが、これらの方法は分析が主目的であり、工業的に多量に取り扱うのには適していない。

【0004】 更に、本発明に関連のある技術として、特開昭 50-151833 号公報（「アルキルフェノール核異性体の相互分離方法」）に開示される α -シクロデキストリンを分離剤として用いるアルキルフェノール異性体の分離方法がある。

【0005】 α -シクロデキストリンは D-グルコース 6 個が環状に α -1, 4 結合してできた物質で、その疎水性空洞内に様々な有機化合物を取り込んで、包接錯体を形成することができる。この際、包接される分子の大きさ、形状等に応じて、包接錯体の形成し易さに差異が現れるので、上記のような異性体の分離等に应用することができる。

【0006】 ところで、前記特開昭 50-151833 号公報の実施例 1 によると、 α -シクロデキストリン水溶液に *m*-クレゾール及び *p*-クレゾールの等量混合物を加えてかき混ぜて生成した包接化合物から回収されたクレゾールの組成は、*m*-体 44%、*p*-体 56% であり、これでは分離が効率的に行われているとは言えない（比較例 1 を参照）。

【0007】

【発明が解決しようとする問題点】 本発明は、*o*-クレ

ゾール、*m*-クレゾール及び *p*-クレゾールから選択されるクレゾール異性体の 2 種以上の混合物からクレゾール異性体を高選択的に分離する新規で経済的かつ効率的な方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【問題点を解決するための手段】 本発明によれば、アルカリ性条件下において、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール及び *p*-クレゾールから選択されるクレゾール異性体の 2 種以上の混合物と α -シクロデキストリンとを接触させることにより、 α -シクロデキストリンのクレゾール異性体包接錯体をそれぞれの包接錯体生成定数に従って形成させ、次いで当該包接錯体からクレゾール異性体を回収することを特徴とするクレゾール異性体の分離方法が提供される。

【0009】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明では、クレゾール異性体の分離剤として α -シクロデキストリンを用いるが、クレゾール異性体混合物と α -シクロデキストリンとを接触させてクレゾール異性体を高選択的に分離するためには、アルカリ性条件下で包接錯体を形成させることが重要である。アルカリ性化薬剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等を用いることができるが、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムが好ましい。

【0010】 クレゾール異性体のアルカリ性水溶液中での溶解比率は、水中での溶解比率と殆ど変わらない（実験例 1 及び 2 を参照）。このことから、アルカリ性条件下においてクレゾール異性体混合物と α -シクロデキストリンとを接触させることにより獲得されるクレゾール異性体の高選択的な分離性の要因は、クレゾール異性体のアルカリ性水溶液中での溶解比率の変化に起因するものではないことがわかる。

【0011】 本発明においては、アルカリ性にした水に α -シクロデキストリンを溶解し、この溶液にクレゾール異性体の混合物を加え、激しく攪拌または振盪する。アルカリ性化薬剤の濃度は 0.001 N 以上が好ましいが、より好適には 0.1 ~ 1.0 N である。 α -シクロデキストリンの濃度は、水に対し 0.1 ~ 50 重量%であるのが好ましいが、より好適には 10 ~ 20 重量%である。

【0012】 α -シクロデキストリンとクレゾール異性体混合物の混合割合は、クレゾール異性体のモル数が α -シクロデキストリンのモル数の 0.1 ~ 1.0 倍になるようにするのが好ましい。攪拌または振盪はできるだけ激しく、数秒から数十分行うのが好ましい。なお、接触反応温度は、0 ~ 40℃、好ましくは 15 ~ 30℃とする。攪拌または振盪終了後、生成した包接錯体を適当な方法で回収する。例えば、遠心分離、濾過等の公知の手段を用いることができる。

【0013】 包接錯体からクレゾール異性体を回収するには、いくつかの方法がある。シクロデキストリン包接

錯体は、60～70℃以上の加熱により解離するという公知の事実に基づき、包接錯体固体を水に懸濁させて60℃以上に加熱することによって、包接されたクレゾール異性体を解離させた後、水層を強酸性にすることによって、クレゾールを水層から分離させるか、あるいは、適当な有機溶媒、例えば、ジエチルエーテル、n-ヘキサン等を用い、常温或いは加温下で、クレゾールを有機層に抽出することができる。抽出の場合、有機層から有機溶媒を揮発させると、クレゾール異性体が得られる。

【0014】一方、包接錯体形成後に、未反応の油分を回収することにより、 α -シクロデキストリンに包接され易かったクレゾール異性体が低濃度になり、包接されにくかったクレゾール異性体の濃度が相対的に高くなった油分を得ることができる。

【0015】1回の包接化ではクレゾール異性体の分離が不十分な場合、包接分離されたクレゾール異性体混合物を原料として、包接分離を繰り返すことにより、目的とするクレゾール異性体の純度を高めることができる。

【0016】なお、以上の全過程において、本発明に用いる α -シクロデキストリン自体は殆ど分解することがなく、クレゾールを脱離させれば、繰り返しクレゾール異性体の分離のために使用することができる。

*

*【0017】

【作用】本発明の方法においては、アルカリ性条件下において α -シクロデキストリンが各クレゾール異性体をそれぞれの分子の大きさ及び形状等に応じて選択的に包接する機能を利用して分離剤として用い、これとクレゾール異性体混合物を接触させ、生成した包接錯体から選択的に濃縮されたクレゾール異性体を解離させ、回収するものである。

【0018】

【実施例】以下、実験例及び比較例と対比しつつ本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】実験例1

水5mlにm-クレゾールとp-クレゾールの等量混合物0.555gを加えた。25℃で30分間攪拌した後、混合液を3000rpmで5分間遠心分離にかけてから水層を取り出し、これとジエチルエーテルとを振盪し、エーテル層をキャピラリーカラムガスクロマトグラフ法で分析し、m-クレゾールとp-クレゾールの水中での溶解比率を求めた。結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

表1

異性体	水中の溶解比率
m-クレゾール	51.3%
p-クレゾール	48.7%

【0021】実験例2

水酸化ナトリウム0.4gを水10mlに溶解し、m-クレゾールとp-クレゾールの等量混合物1.102gを加えた以外は、実験例1と同様に行い、m-クレゾール※

※とp-クレゾールの1N水酸化ナトリウム水溶液中での溶解比率を求めた。結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

表2

異性体	1N水酸化ナトリウム 水溶液中の溶解比率
m-クレゾール	44.5%
p-クレゾール	55.5%

【0023】実施例1

水酸化ナトリウム0.2gを水5mlに溶解し、さらに α -シクロデキストリン0.487gを溶解し、o-クレゾール、m-クレゾール及びp-クレゾールの等量混合物1.666gを加えた。

【0024】25℃で30分間攪拌した後、生成した沈澱物を濾過により回収した。この沈澱物を水洗およびアセトン洗浄して乾燥させた。約40mlの水にこの沈澱物を加え、さらにジエチルエーテル約20mlを加えて振盪★50

★し、沈澱物を完全に溶解させ、エーテル層からエーテルを揮発させて、有機化合物を得た。

【0025】本実施例における成分の組成変化を表3に示した。これはキャピラリーカラムガスクロマトグラフ法で分析したもので、表中の数字は各成分の重量百分率を示す。

【0026】

【表3】

表3

異性体	原料	抽出油分
o-クレゾール	33.3%	6.8%
m-クレゾール	33.3%	24.0%
p-クレゾール	33.3%	69.2%

【0027】実施例2

* 施例1と同様に行った。結果を表4に示す。

m-クレゾールとp-クレゾールの等量混合物0.5510 【0028】

2gをクレゾール異性体混合物として用いた以外は、実* 【表4】

表4

異性体	原料	抽出油分
m-クレゾール	50.0%	23.0%
p-クレゾール	50.0%	77.0%

【0029】実施例3

※す。

m-クレゾール25%、p-クレゾール75%の異性体 20 【0030】

混合物0.524gをクレゾール異性体混合物として用 【表5】

いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表5に示※

表5

異性体	原料	抽出油分
m-クレゾール	25.0%	8.3%
p-クレゾール	75.0%	91.7%

【0031】実施例4

★加えた以外は実施例1と同様に行った。結果を表6に示す。

水酸化カリウム0.035gを水5mlに溶解し、さらに

α-シクロデキストリン0.487gを溶解し、m-ク 【0032】

レゾールとp-クレゾールの等量混合物0.552gを★ 【表6】

表6

異性体	原料	抽出油分
m-クレゾール	50.0%	32.0%
p-クレゾール	50.0%	68.0%

【0033】比較例1

☆例1と同様に行った。結果を表7に示す。

α-シクロデキストリン0.243gを水10mlに溶解

【0034】

し、m-クレゾールとp-クレゾールの等量混合物0.

【表7】

55gを加え、20℃で30分間攪拌した以外は、実験☆

表7

異性体	原料	抽出油分
m-クレゾール	50.0%	48.4%
p-クレゾール	50.0%	51.6%

【0035】

*ル異性体の2種以上の混合物から各異性体を高選択的かつ省エネルギー的に分離することができる。

【発明の効果】本発明によれば、o-クレゾール、m-クレゾール及びp-クレゾールから選択されるクレゾー*

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 英樹

神奈川県横浜市鶴見区大黒町13番46号 塩 10
水港精糖株式会社内